

明細書

ガス発生剤組成物

発明の属する技術分野

本発明は、自動車等のエアバック拘束システムに適したガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用インフレーターに関する。

従来技術

自動車における乗員保護装置としてのエアバッグ用ガス発生剤としては、従来からアジ化ナトリウムを用いた組成物が多用されてきた。しかし、アジ化ナトリウムの人体に対する毒性[LD 50 (oral-rat) = 27 mg/kg]や取扱い時の危険性が問題視され、それに替わるより安全ないわゆる非アジド系ガス発生剤組成物として、各種の窒素含有有機化合物を含むガス発生剤組成物が開発されている。

米国特許4,909,549号には、水素を含むテトラゾール、トリアゾール化合物と酸素含有酸化剤との組成物が開示されている。米国特許4,370,181号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩と酸素を含まない酸化剤とからなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許4,369,079号には、水素を含まないピテトラゾールの金属塩とアルカリ金属硝酸塩、アルカリ金属亜硝酸塩、アルカリ土類金属硝酸塩、アルカリ土類金属亜硝酸塩及びこれらの混合物からなるガス発生剤組成物が開示されている。米国特許5,542,999号には、GZT, TAGN (トリアミノニトログアニジン), NG (ニトログアニジン), NTO等の燃料、酸化銅、有毒ガスを低減する触媒とクーラント剤からなるガス発生剤が開示されている。特開平10-72273号には、ピテトラゾール金属塩、ピテトラゾールアンモニウム塩、アミノテトラゾールと硝酸アンモニウムからなるガス発生剤が開示されている。

しかしながら、上記の非アジド系ガス発生剤組成物は、燃料、酸化剤のいずれか又は両方に窒素が含有されていることが多く、燃焼後の一酸化炭素と窒素酸化

物、更にはアンモニアの発生を低レベルに抑える事は困難であった。

本発明の開示

従って、本発明の課題は一酸化炭素と窒素酸化物の発生が抑制され、更にはアンモニアの発生が抑制され、燃焼安定性が良く、取扱い時に安全なガス発生剤組成物、その成型体及びそれらを用いたエアバック用インフレーターを提供することにある。

本発明は、下記（a）成分及び（b）成分を含有することを特徴とするガス発生剤組成物を提供する。

（a）燃料であるポリオキシメチレン重合体又はポリオキシメチレン共重合体

（b）窒素を含まない酸化剤

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物から得られる単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体を提供する。単孔又は多孔は、貫通孔でも、非貫通孔でも良い。

更に本発明は、上記のガス発生剤組成物又は成型体を用いたエアバック用インフレーターを提供する。

本発明のガス発生剤組成物及びその成型体は、低毒性で危険性が小さいので取り扱いが安全であり、更に燃焼時における一酸化炭素の生成量が少なく、窒素酸化物とアンモニアは全く生成しない。

発明の実施の形態

本発明で用いる（a）成分のポリオキシメチレン重合体又はポリオキシメチレン共重合体は、毒性も低く、（b）成分と組み合わせた場合には燃焼温度が低く、燃焼速度が大きくなる。

（a）成分は、LD50（oral-rat）が800mg/kgで取扱い時に安全であり、価格が低い、パラホルムアルデヒド、ポリアセタール樹脂が好ましい。

本発明で用いる（b）成分の酸化剤としては、酸化銅、酸化鉄、酸化モリブデン、酸化コバルト、過塩素酸カリウム、塩素酸カリウム、二酸化マンガン、過酸

化ストロンチウム、過マンガン酸カリウム、過酸化バリウム等から選ばれる1種以上が挙げられ、これらの中でも酸化銅が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物を(a)成分及び(b)成分の2成分系にする場合、(a)成分の含有量は5～50質量%が好ましく、5～35質量%がより好ましい。(b)成分の含有量は95～50質量%が好ましく、95～65質量%がより好ましい。

2成分系のガス発生剤組成物の好ましい一実施形態としては、(a)パラホルムアルデヒド及び(b)酸化銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)パラホルムアルデヒド5～35質量%及び(b)酸化銅95～65質量%が好ましい。

2成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)ポリアセタール樹脂及び(b)酸化銅を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は(a)ポリアセタール樹脂5～35質量%及び(b)酸化銅95～65質量%が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物を(a)及び(b)成分の2成分系、又は(a)、(b)及び(d)成分の3成分系にしたとき、その成型体の成型強度が強くない場合は、実際に燃焼する時に成型体が崩れて暴走的に燃焼して、燃焼をコントロールできない恐れがある。そこで、(c)成分のバインダを加えることが好ましい。

(c)成分のバインダとしては、カルボキシメチルセルロース(CMC)、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩(CMCNa)、カルボキシメチルセルロースカリウム塩、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート(CAB)、メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、エチルヒドロキシエチルセルロース(EHEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、カルボキシメチルエチルセルロース(CMEC)、微結晶性セルロース、ポリビニルアルコール、アクリルゴム、グアガム、デンプン、シリコンから選ばれる1種以上が挙げられる。その中でも、バインダの粘着性

能、価格、着火性等を考えると、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（CMCNa）とグアガムが好ましい。

本発明のガス発生剤組成物を（a）及び（b）成分の2成分系、又は（a）、（b）及び（c）成分の3成分系にしたとき、ガス発生剤の燃焼速度を調整する目的で、更に（d）成分の添加剤を加えることが好ましい。

（d）成分の添加剤としては酸化第二銅、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化コバルト、酸化マンガン、酸化モリブデン、酸化ニッケル、酸化ビスマス、シリカ、アルミナ等の金属酸化物；水酸化アルミニウム、水酸化コバルト、水酸化鉄等の金属水酸化物；炭酸コバルト、炭酸カルシウム、塩基性炭酸亜鉛、塩基性炭酸銅等の金属炭酸塩又は塩基性金属炭酸塩；酸性白土、カオリン、タルク、ベントナイト、ケイソウ土、ヒドロタルサイト等の金属酸化物又は水酸化物の複合化合物；ケイ酸ナトリウム、マイカモリブデン酸塩、モリブデン酸コバルト、モリブデン酸アンモニウム等の金属酸塩；シリコーン、二硫化モリブデン、ステアリン酸カルシウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素から選ばれる1種以上が挙げられる。

ガス発生剤組成物の燃焼後の一酸化炭素の生成量を減らす場合には、（d）成分として水酸化アルミニウム又は酸化コバルトを添加することが好ましい。

本発明のガス発生剤組成物を（a）～（d）成分の3成分系又は4成分系にする場合、各成分の含有量は次のとおりである。（a）成分の含有量は5～35質量％が好ましく、10～25質量％がより好ましい。（b）成分の含有量は65～95質量％が好ましく、65～80質量％がより好ましい。（c）成分の含有量は0～15質量％が好ましく、1～10質量％がより好ましい。（d）成分の含有量は20質量％以下が好ましく、3～15質量％がより好ましい。

3成分系のガス発生剤組成物の好ましい一実施形態としては、（a）成分のパラホルムアルデヒド、（b）成分の酸化銅及び（c）成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、（a）成分のパラホルムアルデヒド15～25質量％、（b）成分の酸化銅60～90質量％

及び(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10質量%が好ましい。

3成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)成分のパラホルムアルデヒド、(b)成分の酸化銅及び(c)成分のグアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)成分のパラホルムアルデヒド15～25質量%、(b)成分の酸化銅65～90質量%及び(c)成分のグアガム0.1～10質量%が好ましい。

3成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)成分のポリアセタール樹脂、(b)成分の酸化銅及び(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩又はグアガムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)成分のポリアセタール樹脂15～25質量%、(b)成分の酸化銅65～90質量%及び(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩又はグアガム0.1～10質量%が好ましい。

4成分系のガス発生剤組成物の好ましい実施形態としては、(a)成分のパラホルムアルデヒド、(b)成分の酸化銅、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d)成分の水酸化アルミニウムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)成分のパラホルムアルデヒド10～25質量%、(b)成分の酸化銅を65～90質量%、(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10質量%、(d)成分の水酸化アルミニウム1～15質量%が好ましい。

4成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)成分のポリアセタール樹脂、(b)成分の酸化銅、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d)成分の酸化コバルトを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)成分のパラホルムアルデヒド10～25質量%、(b)成分の酸化銅を65～90質量%、(c)カルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10質量%、(d)成分の酸化コバルト1～15質量%が好ましい。

4成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)成分のポリアセタール樹脂、(b)成分の酸化銅、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d)成分の水酸化アルミニウムを含有するものが挙げられる。この場合の含有量は、(a)成分のポリアセタール樹脂10～25質量%、

(b)成分の酸化銅を65～90質量%、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10質量%、(d)成分の水酸化アルミニウム1～15質量%が好ましい。

4成分系のガス発生剤組成物の好ましい他の実施形態としては、(a)成分のポリアセタール樹脂、(b)成分の酸化銅、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩及び(d)成分の酸化コバルトを含有するものが挙げられる。

この場合の含有量は、(a)成分のポリアセタール樹脂10～25質量%、(b)成分の酸化銅を65～90質量%、(c)成分のカルボキシメチルセルロースナトリウム塩0.1～10質量%、(d)成分の酸化コバルト1～10質量%が好ましい。

本発明のガス発生剤組成物は所望の形状に成型することができ、単孔円柱状、多孔円柱状又はペレット状の成型体にすることができる。これらの成型体は、ガス発生剤組成物に水又は有機溶媒を添加混合し、押出成型する方法(単孔円柱状、多孔円柱状の成型体)又は打錠機等を用いて圧縮成型する方法(ペレット状の成型体)により製造することができる。

本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、例えば、各種乗物の運転席のエアバック用インフレーター、助手席のエアバック用インフレーター、サイドエアバック用インフレーター、インフレーターブルカーテン用インフレーター、ニーボルスター用インフレーター、インフレーターブルシートベルト用インフレーター、チューブラーシステム用インフレーター、プリテンショナー用ガス発生器に適用できる。

また本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体を使用するインフ

レータは、ガスの供給が、ガス発生剤からだけのパイロタイプと、アルゴン等の圧縮ガスとガス発生剤の両方であるハイブリッドタイプのいずれでもよい。

さらに本発明のガス発生剤組成物又はそれから得られる成型体は、雷管やスクイブのエネルギーをガス発生剤に伝えるためのエンハンサ剤（又はブースター）等と呼ばれる着火剤として用いることもできる。

実施例

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例 1～2、比較例 1～2

表 1 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の理論計算に基づく燃焼温度、発生ガス効率（単位 $\text{mol}/100\text{g}$ は組成物 100g 当たりの発生ガスのモル数を表す）、CO 及び NO 発生量を表 1 に示す。

表 1

	組成(組成比:質量%)	燃焼温度(k)	発生ガス効率 (mol/100g)	CO発生量 (mol/100g)	NO発生量 (mol/100g)
実施例 1	パラホルムアルデヒド/CuO (15.85/84.15)	1358	1.06	1.2×10^{-4}	0
実施例 2	パラホルムアルデヒド/KClO ₄ (30.12/69.88)	2847	2.58	1.1×10^{-1}	0
比較例 1	硝酸グアニジン/BCN (53.40/46.60)	1780	3.01	3.0×10^{-3}	2.3×10^{-4}
比較例 2	硝酸グアニジン/BCN/グアガム (45.68/51.32/3)	1741	2.87	1.3×10^{-3}	5.8×10^{-5}

BCN:塩基性硝酸銅

実施例 1～2 では、理論上で NO の発生量がゼロとなり、非アジド系含窒素ガス発生剤の比較例 1～2 と比べると、NO 発生量は顕著に相違する。

実施例 3～4、比較例 3～4

表 2 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物の J I

S K 4 8 1 0 - 1 9 7 9 の火薬類性能試験法に基づく摩擦感度と落槌感度を試験した。結果を表 2 に示す。

表 2

	組成(組成比:質量%)	摩擦感度(N)	落槌感度(cm)
実施例3	ハラホルムアルデヒド/CuO (15.85/84.15)	>353	>100
実施例4	ハラホルムアルデヒド/CuO/KClO ₄ (17.89/72.11/10.00)	>353	>100
比較例3	硝酸グアニジン/BCN (53.40/46.60)	>353	30-40
比較例4	硝酸グアニジン/BCN/グアガム (45.68/51.32/3)	>353	60-62

BCN:塩基性硝酸銅

実施例 3～4 は、摩擦感度が 3 5 3 N を超えており、落槌感度が 1 0 0 c m を超えているので、摩擦落槌感度が鈍感であり、取り扱い時の安全性が高い。

実施例 5～6、比較例 5～6

表 3 に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造した。これらの組成物をストランドに成型したものを扱い、4 9 0 0 ～ 8 8 2 0 k P a の間の圧力指数を、次式： $rb = \alpha P^n$ （式中、 rb ：燃焼速度、 α ：係数、 P ：圧力、 n ：圧力指数）から求めた。表 3 に示す。

表 3

	組成(組成比:質量%)	圧力指数
実施例5	パラホルムアルデヒド/CuO (15.85/84.15)	0.17
実施例6	パラホルムアルデヒド/CuO/KClO ₄ (17.89/72.11/10.00)	0.38
比較例5	硝酸グアニジン/BCN (53.40/46.60)	0.40
比較例6	硝酸グアニジン/BCN/グアガム (42.68/52.32/5)	0.20

BCN:塩基性硝酸銅

実施例5～6に示されたそれぞれの数値は、確実に燃焼していることを示す。

実施例7～8、比較例7～8

表4に示す組成を有するガス発生剤組成物を製造し、これらの組成物を2gのストランドに成型した。このストランドを内容積1リットルの密閉ボンベに取り付け、ボンベ内を窒素で置換した後、更に窒素で6860kPaまで加圧して、ストランドをニクロム線の通電により着火させ、完全に燃焼させた。通電から約20秒後に燃焼ガスをガスサンプリングバッグに採取し、直ちに、検知管でNO、NO₂、CO、CO₂の濃度を分析した。その値を表4に示す。

表 4

	組成(組成比:質量%)	NO生成 量(ppm)	NO ₂ 生成 量(ppm)	CO生成 量(ppm)	CO ₂ 生成 量(ppm)
実施例7	パラホルムアルデヒド／CuO (15.85/84.15)	0	0	100	3000
実施例8	パラホルムアルデヒド／KClO ₄ (30.12/69.88)	0	0	25	7000
比較例7	硝酸グアニジン／BCN (53.40/46.60)	50	0	240	2100
比較例8	硝酸グアニジン／BCN／グアガム (42.68/52.32/5)	40	0	500	3100

ppm: 重量基準 BCN: 塩基性硝酸銅